

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—34857

⑤ Int. Cl.³
C 09 B 53/00

識別記号

庁内整理番号
6859—4H

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 毛髪染色剤および染色法

① 特 願 昭57—128309

② 出 願 昭57(1982)7月21日

優先権主張 ③ 1981年8月20日 ④ 西ドイツ
(DE) ⑤ P 3132885.7⑦ 発 明 者 トーマース・クラウゼン
ドイツ連邦共和国デ-6108バイ⑧ 出 願 人 テルシュタット・ラインシュト
ラーサ19
ウエラ・アクチエンゲゼルシャ
フト
ドイツ連邦共和国ダルムシュタ
ット・ベルリーネル・アレー65
⑨ 代 理 人 弁理士 新実健郎 外1名

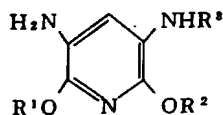
明 細 書

1. 発明の名称

毛髪染色剤および染色法

2. 特許請求の範囲

- (1) 顔色成分とカップリング成分の組合せを基本とし、これに必要に応じて一般に用いられている別の染料成分並びに一般に用いられている添加剤を補足した毛髪用酸化染色剤において、カップリング成分として下記一般式(I)で示される8.5-ジアミノピリジン誘導体あるいはこれらの、生理学上適切な形態の、塩を一個以上含有することを特徴とする酸化染色剤。



(I)

(ここでR¹およびR²はおたがいに関係なくCH₃、C₂H₅あるいはC₂H₄OHをあらわし、R¹はハロゲン、C₁~C₄のアルキルあるいはC₁~C₄のヒドロキシアルキルをあらわす。)

- (2) 一般式(I)で示されるカップリング成分を約0.01ないし3.0重量%、望ましくは0.1ないし2.0重量%、含有することを特徴とする、特許請求の範囲の第1項に記載の酸化染色剤。
- (3) カップリング成分として8.5-ジアミノ-2.6-ジメトキシピリジンを含有することを特徴とする、特許請求の範囲の第1項または第2項に記載の酸化染色剤。
- (4) レゾルシン、4-クロロレゾルシン、2-メチルレゾルシン、2-アミノ-4-(β-ヒドロキシエチルアミノ)-アニソール、2.4-ジアミノフェニルエタノール、2.4-ジアミノフェノキシエタノール、2.4-ジアミノアニソール、2.4-ジアミノベネトール、1.5-ジヒドロキシテトラリン、m-アミノフェノール、8-アミノ-2-メチルフェノール、8-アミノ-6-メチルフェノール、4-ヒドロキシ-1.2-メチレンジオキシベンゼンおよび4-アミノ-1.2-メチレンジオキシベンゼンの中から選んだ、公知のカップリング成分を補足的に含

有することを特徴とする、特許請求の範囲の第1ないし8項いずれかに記載の酸化染色剤。

- (5) 顔色成分を1,4-ジアミノベンゼン, 2,5-ジアミノトルエン, 2,5-ジアミノアニソール, 2,5-ジアミノベンジルアルコール, 3-メチル-4-アミノフェノールおよび4-アミノフェノールの中から選ぶことを特徴とする、特許請求の範囲の第1ないし4項いずれかに記載の酸化染色剤。

- (6) カップリング成分と顔色成分の組合せ合計量が約0.1ないし5.0重量%、望ましくは0.5ないし8.0重量%、であることを特徴とする、特許請求の範囲の第1ないし5項いずれかに記載の酸化染色剤。

- (7) 6-アミノ-2-メチルフェノール, 6-アミノ-8-メチルフェノール, 6-アミノ-3-エトキシフェノール, ダイヤモンド・フクシン(C.I. 42510), レザー・ルビーHF(C.I. 42520), 2-ニトロ-1,4-ジアミノベンゼン, 2-アミノ-4-ニトロフェノール, 2-

-アミノ-5-ニトロフェノール, アシッド・ブラウン4(C.I. 14805), アシッド・ブルー135(C.I. 13885), ディスパーズ・レッド15(C.I. 60710), ディスパーズ・バイオレット1(C.I. 61100), 1,4,5,8-テトラアミノアンスラキノン, および1,4-ジアミノアンスラキノンの中から選んだ染料成分を含有することを特徴とする、特許請求の範囲の第1ないし6項いずれかに記載の酸化染色剤。

- (8) 酸化防止剤、望ましくはアスコルビン酸あるいは亜硫酸ナトリウムを補助的に含有することを特徴とする、特許請求の範囲の第1ないし7項いずれかに記載の酸化染色剤。

- (9) 水, 低級脂族アルコール, 脂族アルコール硫酸塩, アルキルスルホン酸塩, アルキルベンゼンスルホン酸塩, アルキルトリメチルアンモニウム塩, アルキルベタイン, オキシエチル化脂族アルコール, オキシエチル化ノニルフェノール, 脂族酸アルカノールアミド, オキシエチル化脂肪酸エステル, 高級脂族アルコール, 酸

粉, セルロース誘導体, ワセリン, パラフィン油, 脂肪酸, ラノリン誘導体, コレステリン, パントテン酸, ベタイン, 水酸化ナトリウム, 水酸化カリウム, アンモニア, モノエタノールアミン, およびトリエタノールアミンの中から選んだ、一般に用いられている添加剤を含有することを特徴とする、特許請求の範囲の第1ないし8項いずれかに記載の酸化染色剤。

- (10) 8.0ないし11.5のpH値を示すことを特徴とする、特許請求の範囲の第1ないし9項いずれかに記載の酸化染色剤。

- (11) 特許請求の範囲の第1ないし10項に記載の毛髪用染色剤に酸化剤、特に過酸化水素、を添加した後、これを毛髪に塗布し、15ないし50℃の温度において約10ないし45分間作用させ、次いで洗い流し、必要に応じてシャンプーおよびリンスを行ない、最後に乾燥することを特徴とする毛髪の酸化染色法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は顔色成分とカップリング成分とを基本とした毛髪の酸化染色剤、およびそれによる毛髪の酸化染色法に関するものであり、その場合にカップリング成分として8,5-ジアミノピリジン誘導体を使用することを特徴とする。

毛髪の染色に対して酸化染色剤は非常に重要な地位を占めている。この場合染色は適当な酸化剤の存在下に特定の顔色成分と特定のカップリング成分が反応することによつて行なわれる。

顔色成分としては2,5-ジアミノトルエン, 4-アミノフェノールおよび1,4-ジアミノベンゼンが主に用いられているが、2,5-ジアミノアニソール, 2,5-ジアミノベンジルアルコールおよび2-(β -ヒドロキシエチル)-1,4-ジアミノベンゼンも重要な地位を占める様になつて来た。特定の場ではあるがテトラアミノピリミジンも顔色成分として用いられることがある。カップリング成分としては主に α -ナフトール, レゾルシン, 4-クロロレゾルシ

ン、*m*-アミノフェノール、5-アミノ-*o*-クレゾール、および2,4-ジアミノフェネートールや2,4-ジアミノアニソールの様な*m*-フェニレンジアミン誘導体を用いられている。この場合に*m*-フェニレンジアミン誘導体および*m*-フェニレンジアミン自身は、1,4-ジアミノベンゼンないしは1,4-ジアミノベンゼン誘導体と酸化カップリングすることによつて青系統の色を生じるので、いわゆる青系カップリング成分として重要な地位を占めている。

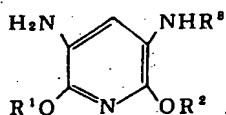
人の髪の毛を染色するためには酸化染料に対して多数の特種な要求が付加される。すなわち毒物学上および皮膚科学上無害なものでなければならないと同時に、望み通りの染色を行なうことができるものでなければならない。さらに顯色成分とカップリング成分を適当に組合せることによつていろいろな色調に幅広く染め上げることができなければならない。さらにまた得られる毛髪染色物に対して日光、パーマ、酸および摩擦堅牢度がすぐれていることが要求

される。いずれにしても着色毛髪は少なくとも4ないし6週間は日光、化学薬品および摩擦におかされることなく、堅牢であることが要求される。

しかし毛髪の染色剤において青系カップリング成分として現在使用されている*m*-フェニレンジアミンおよびその誘導体である2,4-ジアミノトルエンないしは2,4-ジアミノアニソール、並びに最近紹介された、たとえば1-ヒドロキシ-3-アミノ-6-クロロベンゼンないし2,4-ジアミノフェノキシエタノールの様な、青系カップリング成分は、上に述べた毛髪用染色剤に対する要求を充分満足させるには至っていない。

これに基づいて本発明は上に述べた要求を充分に満足させ得る様な毛髪用染色剤並びに毛髪の染色法を提供することを課題として出発した。そしてここに、顯色成分とカップリング成分の組合せを基本とし、これに必要に応じて一般に用いられている別の染料成分および一般に用

いられている添加剤を補足した毛髪用酸化染色剤において、カップリング成分として下記一般式(I)であらわされる8,5-ジアミノピリジン誘導体あるいはこれらの、生理学上適切な形態の、塩を一個以上含有することを特徴とする酸化染色剤が、上に述べた課題に顕著に応じ得ることが見い出された。



(I)

(ここでR¹およびR²はおたがいに関係なくCH₃、C₂H₅あるいはC₂H₄OHをあらわし、R³はハロゲン、C₁~C₄のアルキルあるいはC₁~C₄のヒドロキシアルキルをあらわす。)

本発明による毛髪用染色剤中にカップリング成分として含有される、上記一般式(I)であらわされる8,5-ジアミノピリジン誘導体、たとえば8,5-ジアミノ-2,6-ジメトキシピリジン、8,5-ジアミノ-2,6-ジエトキシピリジンおよび8,5-ジアミノ-2,6-ジ-(β -ヒドロ

キシエチルオキシ)-ピリジン、は水によく溶ける。さらにこれらは、特にここに記載の毛髪用染色剤の構成要素として、非常にすぐれた貯蔵安定性を示す。

毛髪用染色剤中における本発明によるカップリング成分-特に8,5-ジアミノ-2,6-ジエトキシピリジンが好ましい-の含有量は約0.01ないし3.0重量%、好ましくは0.1ないし2.0重量%、である。

毛髪用染色剤中にはこの他に補助的に公知のカップリング成分、特にレゾルシン、4-クロロレゾルシン、2-メチルレゾルシン、2-アミノ-4-(β -ヒドロキシエチルアミノ)-アニソール、2,4-ジアミノフェニルエタノール、2,4-ジアミノフェノキシエタノール、1,5-ジヒドロキシテトラリン、*m*-アミノフェノール、3-アミノ-2-メチルフエノール、3-アミノ-6-メチルフエノール、4-ヒドロキシ-1,2-メチレンジオキシベンゼン、4-アミノ-1,2-メチレンジオキシベンゼン、

2.4 ジアノアニソール、および 2.4 - ジアミノフェネトール、を添加することができる。

公知の顔色成分のうち、本発明による毛髪用染色剤の構成要素として、特に 1.4 - ジアミノベンゼン、2.5 - ジアミノトルエン、2.5 - ジアミノアニソール、2.5 - ジアミノベンジルアルコール、8 - メチル - 4 - アミノフェノールおよび 4 - アミノフェノールが挙げられる。

上に挙げたカップリング成分および顔色成分は毛髪用染色剤においてそれぞれ別々に保持することも、あるいはおたがいに混合した状態で保持することもできる。

ここに記載の毛髪用染色剤中に含有される顔色成分およびカップリング成分の組合せ合計量は約 0.1 ないし 5.0 重量%、望ましくは 0.5 ないし 8.0 重量%、である。

顔色成分は、カップリング成分に関して、一般にほぼ等モル量使用される。しかし顔色成分の量がカップリング成分の量に関して或程度過剰であつても過不足であつても差しつかえない。

ンスラキノンの様なアンスラキノン染料、を含有し得る。

自明の様にカップリング成分および顔色成分、並びに他の染色成分は、それらが塩基である場合には生理学上適切な酸付加塩の形で、たとえば塩酸塩あるいは硫酸塩として、あるいはそれらが芳香族の OH 基を持つている場合には塩基塩の形で、たとえばフェノールアルカリ塩として、使用され得る。

毛髪用染色剤の中にはこの他にさらに一般に用いられている化粧品添加剤、たとえばアスコルビン酸や亜硫酸ナトリウムの様な酸化防止剤、香油、コンプレックス形成剤、湿潤剤、乳化剤、増粘剤、保護剤など、が含有され得る。

調合形態としてたとえば溶液、特に水溶液ないしはアルカリ性水溶液、の形態をとり得る。しかし特に好ましい調合形態はクリーム、ゲルあるいはエマルジョンである。

この調合剤は、染料成分に、この様な調合剤に対して一般に用いられている添加物を混合す

る。特にくすんだ色合いを得たい場合には、顔色成分を不足気味に使用の方が有利である場合がある。

さらに本発明による毛髪用染色剤は必要に応じて補助的に他の染料成分、たとえば 6 - アミノ - 2 - メチルフェノール、6 - アミノ - 3 - メチルフェノールおよび 6 - アミノ - 3 - エトキシフェノール、並びに一般に用いられている直接染料、たとえばダイヤモンド・フクシン (C.I. 42510) およびレザールビー・HF (C.I. 42520) の様なトリフェニルメタン染料、2 - ニトロ - 1.4 - ジアミノベンゼン、2 - アミノ - 4 - ニトロフェノールおよび 2 - アミノ - 5 - ニトロフェノールの様な芳香族ニトロ染料、アシッド・ブラウン 4 (C.I. 14805) およびアシッド・ブルー 135 (C.I. 13885) の様なアゾ染料、デイスパース・レッド 15 (C.I. 60710) およびデイスパース・バイオレット 1 (C.I. 61100)、さらに 1.4.5.8 - テトラアミノアンスラキノンおよび 1.4 - ジアミノア

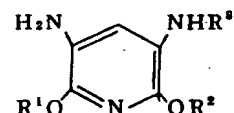
ることによつて、調合される。

溶液、クリーム、エマルジョンあるいはゲルに対して一般に用いられている添加剤として、たとえば水、エタノール、プロパノールおよびイソプロパノールなどの低級脂肪族アルコール、グリセリンの様なグリコールおよびプロピレングリコールの様なグリコールエーテルなどの溶剤；脂肪アルコール硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルベタイン、オキシエチル化脂肪アルコール、オキシエチル化ノニルフェノール、脂肪酸アルカノールアミドおよびオキシエチル化脂肪酸エステルなどのアニオン系、カチオン系、両性あるいは非イオン系界面活性剤から成る湿潤剤；あるいは乳化剤；さらに高級脂肪族アルコール、澱粉、セルロース誘導体、ワセリン、パラフィン油および脂肪酸などの増粘剤、その他さらにワノリン誘導体、コレステリン、パントテン酸およびベタインなどの保護剤が挙げられる。これらの

構成成分はその使用目的に対して一般に採用されている量において使用される。たとえば調合剤中湿潤剤ないし乳化剤は約 0.5 ないし 30 重量%、他方増粘剤は約 0.1 ないし 25 重量%の濃度で使用され得る。

本発明による毛髪用染色剤は調合後弱酸性ないし中性からアルカリ性を示す。特に pH 値が 8.0 ないし 11.5 の間のアルカリ性の範囲内にあることが好ましく、アンモニアで調整することが望ましい。しかしアンモニアの他に有機アミン、たとえばモノエタノールアミンおよびトリエタノールアミン、あるいは無機塩基、たとえば水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム、を使用することもできる。

本発明の方法に従つて毛髪を酸化染色する場合、まず、顔色成分とカップリング成分を基本とし、これに必要な応じて一般に用いられている他の染料成分並びに一般に用いられている添加剤を補足した毛髪用酸化染色剤において、カップリング成分として一般式 (I)

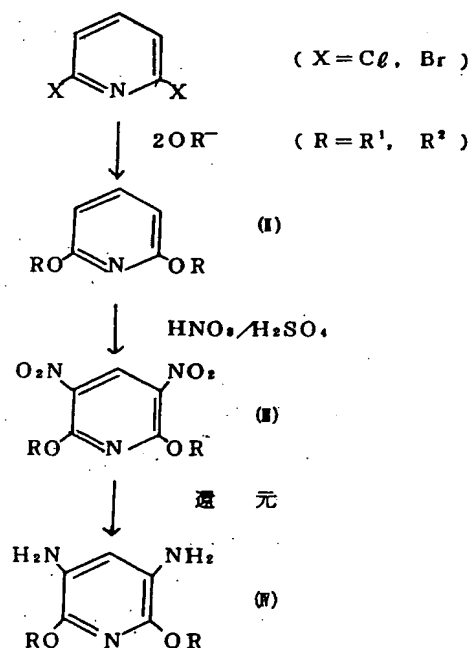


(I)

(ここで R¹ および R² はおたがいに関係なく CH₃、C₂H₅、あるいは C₂H₄OH をあらわし、R³ はハロゲン、C₁ ~ C₄ のアルキルあるいは C₁ ~ C₄ のヒドロキシアルキルをあらわす。) であらわされる 8.5-ジアミノピリジン誘導体あるいはこれらの塩を一個以上含有することを特徴とする酸化染料を、使用直前に酸化剤と混合し、この混合物を毛髪に塗布する。発色のための酸化剤として主に過酸化水素、たとえばこの 6% 水溶液、あるいは尿素、メタミンあるいは硼酸ナトリウムに対する過酸化水素付加化合物が用いられる。混合物を 15 ないし 50 °C において約 10 ないし 45 分間、好ましくは 30 分間、毛髪に作用させた後、水で洗い流し、乾燥する。場合によっては水洗に続いて、シャンプーで洗い、次いで有機の弱酸、たとえばクエン酸あるいは酒石酸でリンスを行ない、その後毛髪を乾燥する。

ここに記載の毛髪用染色剤中に含有される 8.5-ジアミノピリジン誘導体の製造法は公知である。たとえばドイツ特許公告明細書第 2445002 号から相応の資料を得ることができる。

合成法を詳しく述べると、まず出発物質として 2.6-ジクロロあるいは 2.6-ジブロモピリジンが用いられる。適当なアルコールによつてハロゲンを置換し、次いでニトロ化することにより、下記の反応式に従つて、相応の 8.5-ジニトロ-2.6-ジアルコキシピリジン(II)が得られる。次いでこの様にして得られたジニトロ化合物のニトロ基を処理することによつて所望の 8.5-ジアミノ-2.6-ジアルコキシ化合物(III)に導びく。



8.5-ジアミノ-2.6-ジアルコキシピリジンの N 置換誘導体は同様に有機合成化学文献中に記載されている通常の合成法に従つて簡単に得ることができる。この場合はまず 2.6-ジア

特開昭58-34857 (6)

ルコキシビリジン化合物(II)をモノニトロ化し、次いでこのニトロ基を還元することによつてアミノ基に変える。次いでアミン窒素のモノアルキル化を行なう。その後新たにニトロ化を行ない、次いでこのニトロ基をアミノ基に転換処理することによつて最終製品に導びく。

本発明による毛髪用染色剤によれば、染料成分の種類および組合せを変えることによつて、ブロードから褐色、灰色、鉛色、金色を経て青色および黒色に至るまで、幅広く、いろんな色合いに染め分けることができる。そして得られる色は濃度および日光堅牢度共に非常にすぐれている。

本発明により毛髪用染色剤中に一般式(I)で示される8.5-ジアミノビリジン誘導体を使用することによつて、たとえば公知の青色カップリング成分2.4-ジアミノトルエン、2.4-ジアミノアニソールおよびm-フェニレンジアミンに比べて、毒物学および皮膚科学の面で著しい進歩が見られるということは非常に意義がある。

た様な顔色成分1.4-ジアミノ化合物と組合せても赤味ないしは紫がかつた青色となつてしまうため、くすんだ灰色系統の色を得ることは不可能であるか、あるいは非常に困難である。しかしながらここに本発明によるビリジン誘導体のすぐれた特性によつて、難なく赤味を帯びない青色を発色させることができ、それによつて毛髪を灰色系ないしはくすんだ色合いの自然色に染め上げることができる。しかも得られた色は堅牢で、日光に対して安定で、たとえばm-フェニレンジアミンを用いて染色した場合の様に赤色に退色するというようなことはない。

これだけでなく本発明による毛髪用染色剤中に含有される8.5-ジアミノビリジン誘導体はいろんな色を幅広く染めることができるという特長を持つている。たとえば従来においてはカップリング成分を数種類混合して使用しなければ得ることができなかつた現代的な、強く輝くオレンジ色系の金色を、顔色成分として4-アミノフェノールを組合せることによつて容易に

すなわち本発明によるカップリング成分8.5-ジアミノ-2.6-ジメトキシビリジンは、2.4-ジアミノトルエンあるいは2.4-ジアミノエチルベンゼンと違つて、アメス試験においてサルモネラチフィウムーステメンに対してミューターゲン効果を示さない。

上に述べたビリジン誘導体はカップリング成分として顔色成分である1.4-ジアミノベンゼンあるいはその誘導体と組合せることによつて赤味を全く帯びていない非常に濃い青味黒を提供し得る。この様な色は毛髪用染色剤において使用されている公知のカップリング成分、たとえば2.4-ジアミノトルエン、2.4-ジアミノアニソール、2.4-ジアミノフェノキシエタノール、2.6-ジアミノトルエン、2-アミノ-4-(β -ヒドロキシエチルアミノ)-アニソールあるいは8-アミノ-6-クロルフェノール、との組合せからは得ることができない。

すなわちくすんだ灰色系統の色合を得るのに不可欠である青色カップリング成分を上記述べ

得ることができる。

最後に本発明による毛髪用染色剤を使用すれば化学的に損傷していない白髪を問題なくきれいに塗覆染色することができる。

次に実施例によつて本発明の対象をさらに詳しく説明する。

実施例1 グル状の毛髪用染色剤

8.5-ジアミノ-2.6-ジメトキシビリジン・ジ塩化水素	0.75 g
2.5-ジアミノトルエン硫酸塩	0.70 g
アスコルビン酸	0.80 g
高粘度ヒドロキシエチルセルロース	1.00 g
ラウリルアルコール・ジグリコールエーテル硫酸ナトリウムの28%水溶液	5.00 g
22%のアンモニア	10.00 g
水	82.25 g
	100.00 g

上記の毛髪用染色剤50 gを使用直前に6%の過酸化水素溶液50 mlと混合し、この混合物を人の髪に塗布する。約40℃において30分

間作用させた後、水で洗い、乾燥する。これによつて髪は深い青味黒に染色される。

実施例2 ゲル状の毛髪用染色剤

2.6-ジ- (β -ヒドロキシエチルオキシ)- -8.5-ジアミノピリジン・ジ塩化水素	0.5 g
2.5-ジアミノトルエン硫酸塩	0.5 g
アスコルビン酸	0.3 g
高粘度ヒドロキシエチルセルロース	1.0 g
ラウリルアルコール・ジグリコールエー テル硫酸ナトリウムの28%水溶液	5.0 g
2.2%のアンモニヤ	10.0 g
水	82.7 g
	100.0 g

上記の毛髪用染色剤50 gを使用直前に6%の過酸化水素溶液50 mlと混合し、この混合物をブロードの人の髪に塗布する。40 °Cにおいて80分間作用させた後、水洗し、乾燥する。これによつて髪は濃い青い色合いに染色される。

実施例3 ゲル化の毛髪用染色剤

無水亜硫酸ナトリウム	0.80 g
ラウリルアルコール・ジグリコールエー テル硫酸ナトリウムの28%水溶液	3.50 g
セチルアルコール	15.00 g
2.2%のアンモニヤ	3.00 g
水	77.00 g
	100.00 g

この毛髪用染色剤50 gを使用直前に6%の過酸化水素溶液50 mlと混合し、この混合物を人の髪に塗布する。40 °Cにおいて80分間作用させた後、水で洗い流し、次いでクエン酸の希薄溶液でリンスを行ない、最後に乾燥する。これによつて髪は現代的なオレンジ系の金色に染色される。

本出願中において示されているパーセント数はすべて重量パーセント数である。

特許出願人 ウエラ アクチエンゲゼルシャフト

代理人 新 実 健 郎 (外1名)

3.5-ジアミノ-2.6-ジメトキシピリ ジン・ジ塩化水素	0.08 g
1.4-ジアミノベンゼン	0.80 g
レゾルシン	0.25 g
アスコルビン酸	0.80 g
オレイン酸	15.00 g
イソプロパノール	7.00 g
2.2%のアンモニヤ	10.00 g
水	67.07 g
	100.00 g

上記の毛髪用染色剤50 gを使用直前に6%の過酸化水素溶液50 mlと混合し、この混合物を人の髪に塗布して40 °Cにおいて80分間作用させる。その後水で洗い流して乾燥する。これによつて髪は自然なくすんだブロードに染色される。

実施例4 クリーム状の毛髪用染色剤

3.5-ジアミノ-2.6-ジメトキシピリ ジン・ジ塩化水素	0.60 g
4-アミノフェノール	0.30 g